

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-194834

(43)Date of publication of application : 15.07.1994

(51)Int.Cl.

G03F 7/028  
G03C 1/685  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 04-347042

(71)Applicant : HOECHST JAPAN LTD

(22)Date of filing : 25.12.1992

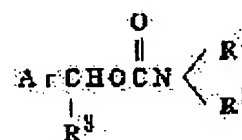
(72)Inventor : KUDO TAKANORI  
MASUDA SEIYA  
KINOSHITA YOSHIAKI  
KURAUSU YURUGEN SHIBERA  
ENDO HAJIME  
SUEHIRO NATSUMI  
OKAZAKI HIROSHI

## (54) PATTERN FORMING MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a pattern forming material which has a broad exposure tolerance and shows lesser extent of the pattern dimensional change due to the exposure change by adding a compound that forms a base or increases in its basicity at the time of irradiating it with actinic rays.

**CONSTITUTION:** The pattern forming material comprises a compound A that forms an acid at the time of irradiating it with actinic rays, a compound B that forms a base or increases in its basicity at the time of irradiating it with actinic rays, a compound C that has at least one bond cleavable with acid, and/or a compound D that is insoluble in water but soluble in alkaline aqueous solution. Examples of the component A are HSbF<sub>6</sub>, HAsF<sub>6</sub>, or diazonium, phosphonium and iodonium salts of HPF<sub>6</sub>. An example of compound B is the compound represented by the formula that forms a base at the time of irradiating it with actinic rays. In the formula, Ar is an aromatic or nitro-substituted aromatic group; Each of R<sup>1</sup>-R<sup>6</sup> is a hydrogen atom, an alkyl or aromatic group.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.09.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3148426
[Date of registration]	12.01.2001
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 6-194834

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 7 月 15 日

(51) Int. Cl.	識別記号	F I
G03F 7/028		
G03C 1/685	8910-2H	
G03F 7/004	503	
7/038	505	
	7352-4M	
	H01L 21/30	301 R
審査請求	未請求	請求項の数 10 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 4-347042

(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 12 月 25 日

(71) 出願人 000113137

ヘキストジャパン株式会社

東京都港区赤坂 8 丁目 10 番 16 号

(72) 発明者 工 藤 隆 範

埼玉県狭山市北入曾 323-1 ミヤノ第 2  
コーポ 203 号

(72) 発明者 増 田 誠 也

埼玉県所沢市御幸町 7-6-308

(72) 発明者 木 下 義 章

埼玉県狭山市新狭山 2 丁目 18-22 パーク  
ハウス新狭山 201 号

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成用材料

(57) 【要約】

【目的】 露光裕度が広く、露光量変化に対してパターン寸法変化の少ないパターン形成材料を提供すること。

【構成】 (A) 活性線の照射により酸を生成する化合物、(B) 活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、(C) 酸により開裂しうる結合を少なくとも 1 つ有する化合物、および/または (D) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とする、パターン形成用材料。

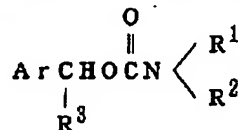
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 活性線の照射により酸を生成する化合物、

(B) 活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、

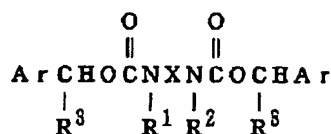
(C) 酸により開裂しうる結合を少なくとも 1 つ有する化合物、および／または

(D) 水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とする、パターン形成用材



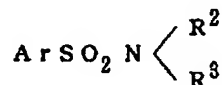
(I)

## 【化 2】



(II)

## 【化 3】

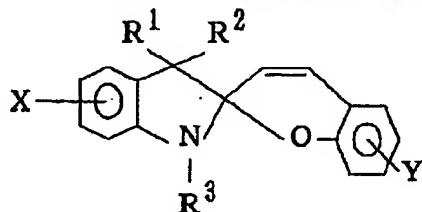


(III)

(式中、Ar はニトロ置換芳香族基、または芳香族基、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素原子、アルキル基、又は芳香族基、X はアルキレン基を表わす。) 及び／又は次の一般式 (IV) ~ (VII) で示される、活性線の照射により塩

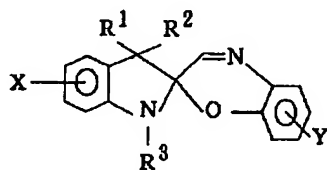
基性の増大する化合物を少なくとも 1 つ含むことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のパターン形成用材料。

## 【化 4】



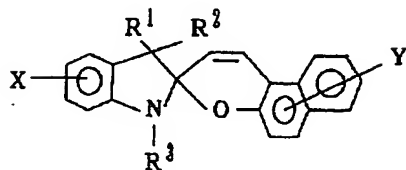
(IV)

## 【化 5】



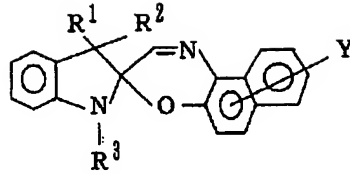
(V)

## 【化 6】



(VI)

## 【化 7】

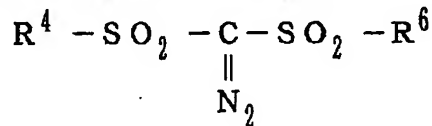


(VII)

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、それぞれ水素原子又はアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。X 及び Y はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、ニトロ基又は水素原子であり、それらは同一であってもよい。)

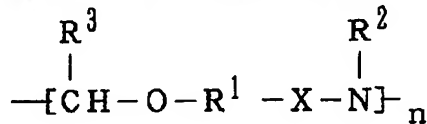
【請求項 4】活性線の照射により酸を発生する化合物 (A) として、次の (1) ~ (4) の化合物を少なくとも 1 つ含むことを特徴する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用材料。

(1)  $HSbF_6$ 、 $HA_sF_6$ 、 $HPF_6$ 、又は  $RSO_3H$  (ただし R はアルキル基、芳香族又はフルオロアルキル基) のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩及びイオド



(式中、 $R^4$ 、 $R^6$  はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基、又はヘテロアリール基を表わす。)

【請求項 6】酸により開裂しうる  $C-O-C$  結合およびまたは  $C-N-C$  結合を少なくとも 1 つ有する化合物が一



(式中、 $R^1$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基、 $R^2$  は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、 $R^3$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル又はアリール基、X は  $-CO-$ 、 $-OCO-$  又は  $-NHCO-$  より選ばれた基であり、M は 1 以上の整数である。)

【請求項 7】水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物として、フェノール性水酸基を有する化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用材料。

【請求項 8】水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物としてビニルフェノール、アルキル置換ビニルフェノールのホモポリマーあるいはそれらのコポリマー、あるいはそれらの混合物もしくはそれらと他のフェノール性水酸基を有する化合物との混合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用材料。

ニウム塩

(2) トリクロロメチルトリアジン、トリクロロメチルオキサジアゾール及びそれらの誘導体

(3) スルホン酸フェノリックエステル又はニトロベンジルエステル

(4) ビススルホニルジアゾメタン

【請求項 5】活性線の照射により酸を発生する化合物 (A) として、次の一般式で示されるビススルホニルジアゾメタンを含むことを特徴とする、請求項 4 に記載のパターン形成用材料。

## 【化 8】

(VIII)

一般式 (IX) で示される化合物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用材料。

## 【化 9】

(IX)

【請求項 9】照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物 (B) の全含有率が、照射により酸を生成する化合物 (A) に対して 200 mol % ~ 0.1 mol % であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のパターン形成用材料。

【請求項 10】照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物 (B) の全含有率が、照射により酸を生成する化合物 (A) に対して 50 mol % ~ 0.2 mol % であることを特徴とする、請求項 9 に記載のパターン形成用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体装置等の製造において所望のパターンを基板上に形成するのに使用されるパターン形成用材料に関する。より詳しくは、本発明は、特に露光裕度が大きく、露光エネルギー変化に対してパターン寸法変化の少ないパターンを与えるパターン

形成用材料に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】従来より活性線の照射により酸を発生させ、これを触媒として、ポリマーを（熱）分解あるいは（熱）架橋させポリマーの溶解度を変化させてパターンを形成する化学増幅型レジストが多数知られている。例えば E.Reichmanis, S.A.MacDonald, T.Iwayanagi, ACS Symp. Ser., 412, 25-112(1989) に記載されている。これらの化学増幅型レジストは感度、解像度の比較的優れたものとして知られている。また、加熱により酸を生成する物質と活性線の照射により塩基を生成する物質を組みあわせ、照射後加熱することにより未露光部では加熱によって生成した酸を触媒としてポリマーを熱架橋させ、露光部では、照射によって生成した塩基で上記酸を中和して、酸による熱架橋を阻止してパターンを形成する方法も知られている。例えば S.Matuszazak et al., J.Mater. Chem., 1, 1045(1991)では、特に高感度レジストとして記載されている。

【0003】一方、上記化学増幅型レジストとは別に、感光性組成物にスピロピラン等のフォトクロミック性色素を添加したものも知られている。

【0004】例えば増感作用のあるフォトクロミック性色素もしくは減感作用のあるフォトクロミック性色素をレジストに加えて感度を調整する方法（特公昭 61-32662）。ポジ型レジストにスピロピランを加えポジ型及びネガ型いずれのパターンでも形成できるようにしたレジスト材料（特開昭 56-35130）、電子ビーム用ネガ型レジストと紫外線用ポジ型レジストとフォトクロミック材料を配合し、基板に対する密着性及び解像力を改良したホトレジスト（特公平 3-3210）等がある。

【0005】しかしながら、照射により酸を生成する物質と照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する物質を含む化学増幅型レジスト及び上記化学増幅型レジストの露光裕度を向上させる有効な方法は未だ知られていない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記のような従来技術においては、半導体装置等の製造に適用する際のプロセス制御性については配慮されておらず、特に化学増幅型レジストにおいては、露光量の変動によりパターン寸法が大幅に変化する問題があった。

【0007】例えば、ラインとスペースのパターンを用いて、露光すると露光量のわずかな増加により、ポジ型レジストでは、ラインが細くなり、ネガ型ではラインが太くなるため、パターン寸法の制御は困難であった。

【0008】本発明の目的は、露光裕度が広く、露光量変化に対してパターン寸法変化の少ないパターン形成材料を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の状況に鑑みて鋭意研究を行なった結果、照射により酸を発生させ、これを触媒としてポリマーを分解あるいは架橋させ、ポリマーの溶解度を変化させてパターンを形成する化学増幅型レジストに対し、照射により塩基を生成あるいは塩基性の増大する化合物を加えることにより、露光裕度が大幅に改善されることを見出した。

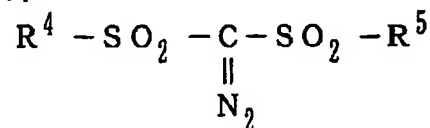
【0010】すなわち、本発明によるパターン形成用材料は、（A）活性線の照射により酸を生成する化合物、

10 （B）活性線照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物、（C）酸により開裂しうる結合を少なくとも1つ有する化合物、および／または（D）水に不溶であるが、アルカリ水溶液には可溶である化合物、を含むことを特徴とするものである。

【0011】上記の活性線照射により酸を生成する化合物としては、例えば  $\text{HSbF}_6$ 、 $\text{HASf}_6$ 、または  $\text{HPF}_6$ （J.V.Crivello, Polym. Eng. Sci., 23, 953(1983)）、 $\text{RSO}_3\text{H}$ （ただし R はアルキル基、芳香族基又はフルオロアルキル基である。）のジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩またはイオドニウム塩；ハロゲン化合物（特開平 1-106039、EP-A 0232972、US-A 3,615,455、US-A 3,686,084、US-A 3,912,616 参照）、特にトリクロロメチルトリアジン誘導体（DE-A 1298414、DE-A 2,243,621、DE-A 2,306,248、DE-A 2,306,249、US-A 4,619,998、及び 4,696,888 参照）、または、トリクロロメチルオキサジアゾール誘導体（US-A 4,212,970、US-A 4,279,982、US-A 4,371,106、US-A 4,371,606 参照）；スルホン酸フェノリックエステル（T.Ueno et al., Polymers for Microelectronics., 413-424(1990)）またはニトロベンジルエステル（F.M.Houlian et al., Macromol., 21, 2001(1988)）；ビススルホンジアゾメタン（特開平 3-103854）等があげられる。ビススルホンジアゾメタンは、たとえば以下のような一般的で示される。

#### 【0012】

40 【化10】



（式中、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  はそれぞれアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基又はヘテロアリール基を表わす。）上記の活性線照射により塩基を生成するものとしては、例えば、次の一般式で示されるカルバメート基（特に 2-ニトロベンジルカルバメート基）やスルホンアミド基を

50

7

有するものがあげられる。これらは活性線照射により、  
例えば次の反応によって塩基であるアミンを生成する。

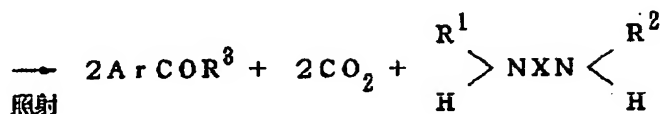
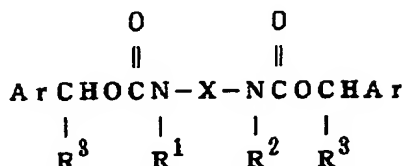


【0013】

【化11】

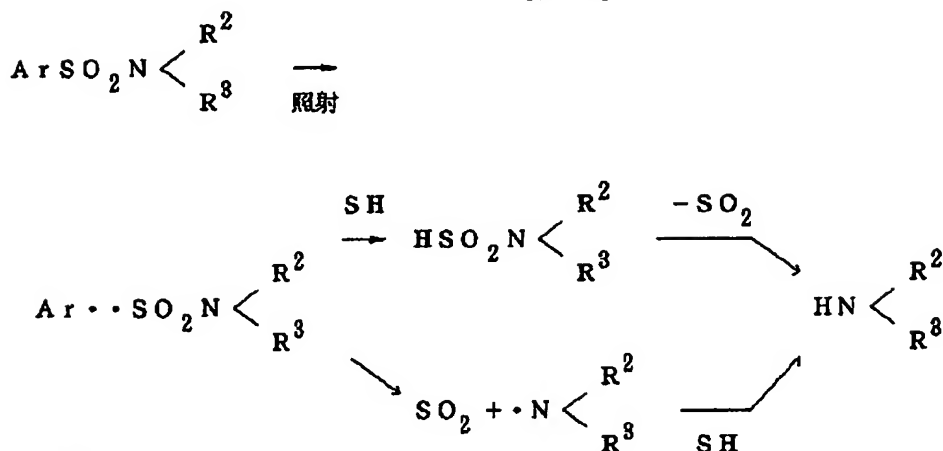
【0014】

【化12】



【0015】

【化13】



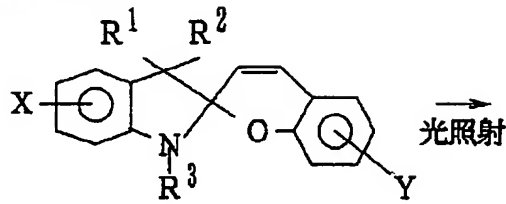
(式中、Arはニトロ置換芳香族基、または芳香族基、  
R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基または芳  
香族基、Xはアルキレン基を表わす。)より具体的に  
は、ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、ニト  
ロベンジルシクロヘキシルカルバメート、3,5-ジメ  
トキシベンジルシクロヘキシルカルバメート、3-ニト  
ロフェニルシクロヘキシルカルバメート、ベンジルシク  
ロヘキシルカルバメート、[[ (2-ニトロベンジル)  
オキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、[[ (2-  
ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]ピペリジン、  
ビス[[ (2-ニトロベンジル)オキシ]カルボニル]  
ピペラジン、ビス[[ (2-ニトロベンジル)オキシ]  
カルボニル]ヘキセン-1,6-ジアミン、[[ (2,  
6-ジニトロベンジル)オキシ]カルボニル]シクロヘ  
キシルアミン、ビス[[ (2,6-ジニトロベンジル)  
オキシ]カルボニル]ヘキセン-1,6-ジアミン、N

- [[ (2-ニトロフェニル)-1-メチルメトキシ]  
カルボニル]シクロヘキシルアミン、N- [[ (2-ニ  
トロフェニル)-1-メチルメトキシ]カルボニル]オ  
クタデシルアミン、ビス[[ (o-メチル-2-ニトロ  
ベンジル)オキシ]カルボニル]ヘキサン-1,6-ジ  
アミン、N- [[ (2,6-ジニトロフェニル)-1-  
メチルメトキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミン、  
N- [[ (2-ニトロフェニル)-1-(2'-ニトロ  
フェニル)メトキシ]カルボニル]シクロヘキシルアミ  
ン、N- [[ (2,6-ジニトロフェニル)-1-  
(2',6'-ジニトロフェニル)メトキシ]カルボニ  
ル]シクロヘキシルアミン、N-シクロヘキシル-4-  
メチルフェニルスルホンアミド、N-シクロヘキシル-  
2-ナフチルスルホンアミド等が好ましい。

【0016】また、活性線照射により塩基性の増大する  
化合物としては、例えば、次の一般式で示されるスピロ

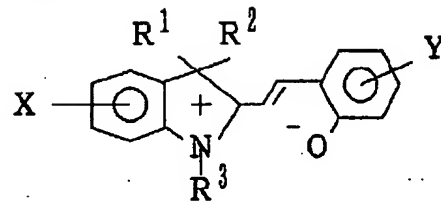
ピラン類、スピロオキサジン類があげられ、これらは照射により次の異性化を行なう。

【 0 0 1 8 】

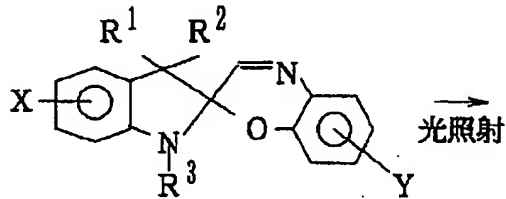


【 0 0 1 7 】

【 化 1 4 】

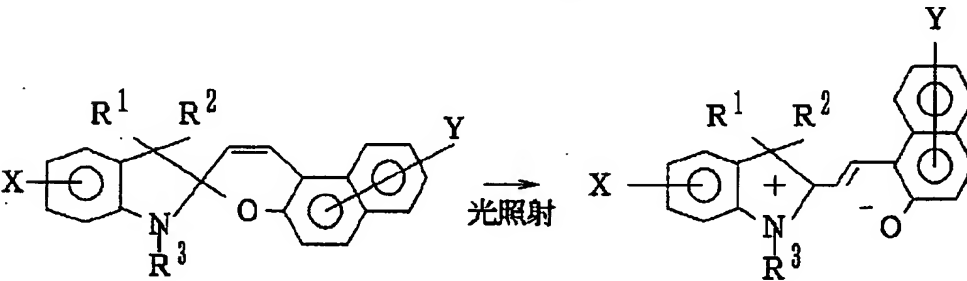


【 化 1 5 】



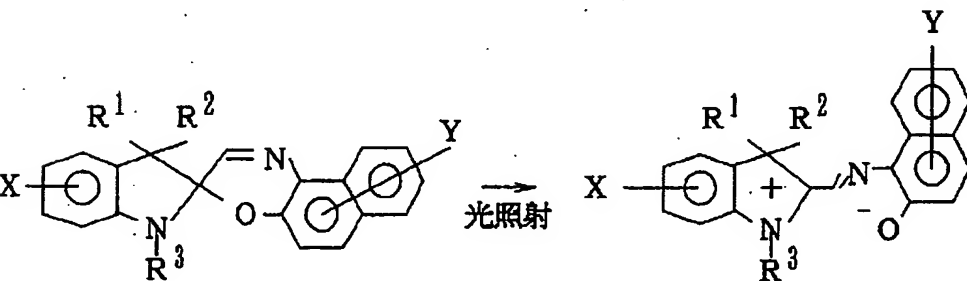
【 0 0 1 9 】

【 化 1 6 】



【 0 0 2 0 】

【 化 1 7 】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  および  $R_3$  は、それぞれ、水素原子またはアルキル基であり、それらは同一であってもよいし、たがいに異なってもよい。 $X$  および  $Y$  は、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基または水素原子であり、それらは同一であってもよい。) これらの化合物は、分子中にアミノ基を有するため塩基性であるが、照射により異性化してフェノラートイオンを生じるため塩基性が增大する。

【 0 0 2 1 】 上記スピロピラン類、スピロオキサジン類として、具体的には、次の化合物を例示することができる。1, 3, 3-トリメチルインドリノベンゾピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ- $\beta$ -ナフトピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノナフトスピロオキサジン、1,

3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ニトロベンゾピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-プロモベンゾピロスピラン、1, 3, 3-トリメチルインドリノ-6'-ヒドロキシベンゾピロスピラン等である。

40

【 0 0 2 2 】 上記活性線照射により塩基を生成する物質もしくは塩基性の増大する物質を活性線照射により酸を発生させこれを触媒としてポリマーを分解あるいは架橋させる化学増幅型レジストに添加し、本発明のパターン形成用材料として使用できる。

【 0 0 2 3 】 照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物 (B) の全含有率は、増大するにしたがい感度、解像度が低下することがあるため、照射により酸を生成する化合物 (A) に対して 200 mol % ~ 0.1

50 mol % であることが好ましく、さらに好ましくは、50



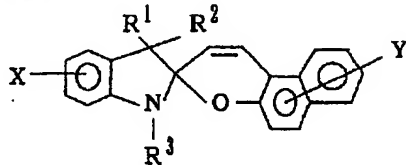
mol % ~ 0.2 mol % である。

【0024】照射に用いる光源としては、例えば、190 nm ~ 450 nm 好ましくは、200 nm ~ 400 nm、特に好ましくは、200 ~ 300 nm 領域の UV 照射を使用するが、電子線及び X 線照射も好適である。

【0025】(C) の酸により開裂しうる結合、好ましくは C-O-C 結合および／または C-N-C 結合を少なくとも 1 つ有する物質として、特に次のものが好適であることがわかっている。

- a) 少なくとも 1 つのオルトカルボン酸エステルおよび／又はカルボン酸アミドアセタール基を含む化合物。
- b) 主鎖中に反復アセタールおよび／又はケタール基を含むオリゴマー又はポリマー。
- c) 少なくとも 1 つのエノールエーテル又は N-アシルアミノカーボネート基を含む化合物。
- d)  $\beta$ -ケトエステル又は  $\beta$ -ケトアミドの環状アセタールまたはケタール。
- e) 3 級アルコール系のエーテル。
- f) 3 級アリル位またはベンジルアルコールのカルボン酸エステル及び炭酸エステル。

【0026】より具体的には、



(D) に該当する化合物としては、ポリビニルフェノール、ノボラック樹脂等のフェノール樹脂及びそれらの誘導体があげられる。また上記フェノール樹脂の OH 基をテトラヒドロフラン基、テトラヒドロピラン基、*t*-ブトキシカルボキシ基、アセトキシ基等で保護し、酸により開裂しうる C-O-C 結合を導入したものをを用いてもかまわない。

【0028】好適なものとしてより具体的には、ポリヒドロキシスチレン及びそのアルキル誘導体、例えば 3-メチル-4-ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はコポリマーまたは、アクリル酸とフェノール基を含む芳香族化合物とのエステル又はアミドである。スチレン、メタクリル酸メタクリレート、アクリル酸メタクリレート等をコポリマー中のモノマーとして使用することも可能である。

【0029】ケイ素を含むビニルモノマー例えばビニルトリメチルシランを用いて上記種類のコポリマーを調製すると特にプラズマエッチングに対する耐性を高めた材料が得られる。これらの材料の透明度は問題となる領域において一般に高いので、パターン形状を改善することができる。

【0030】マレインイミドのホモポリマー又はコポリマーを使用しても同様の効果が得られる。

a) の例として DE-A 2,610,842 及び 2,928,636

b) として DE-C 2,306,248 及び 2,718,254

c) として EP-A 0,006,626 及び 0,006,627

d) として EP-A 0,202,196

e) として US-A 4,603,101

f) として US-A 4,491,628 及び J.M.Frec

10 het et al, J.Imaging Sci., 30, 59-64 (1986)

に開示されているものがあげられ、その他にも DE-A

3,730,783、G.Powlowski et al., J.Photo

lym Sci.Technol., 5, 55-60 (1992)、特公平 1-10

6041、特公昭 60-20738、等に記載のアセタ

ール樹脂や M.J.O'Brien et al., SPIE Symp.Proc., 920

, 42 (1980) に記載の *t*-ブトキシカルボキシレート等

があげられる。また、(C) の化合物として、好ましく

は以下の一般式で示される化合物が用いられる。

【0027】

20 【化 18】

## (VI)

【0031】スチレン、置換スチレン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルシリル化合物、(メタ)アクリル酸エステルもモノマーとして使用できる。

【0032】スチレンのコポリマーを水性アルカリ溶液における溶解性を増加させるモノマーと共に使用してもよく、例えば無水マレイン酸、マレイン酸半エステル等が含まれる。

【0033】また、上記材料を混合したものを用いてもかまわない。さらに所望により染料、顔料、湿潤剤及びレベリング剤の他にポリグリコール、セルロースエステ

ル等を本発明によるパターン形成用材料に加えて成膜

性、塗布性、密着性、等の特性の改善も可能である。好

ましくは、本発明のパターン形成用材料は、例えばエチ

レングリコール、グリコールエーテル、グリコールモノ

メチルエーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコ

ールモノエチルエーテル、又はプロピレングリコールモ

ノアルキルエーテル、脂肪族エステル (例えば、酢酸エ

チル、酢酸 *n*-ブチル、プロピレングリコールモノアル

キルエーテルアセテート、特にプロピレングリコールモ

ノメチルエーテルアセテート又は酢酸アミル)、ケトン

(例えばメチルエチルケトン、シクロペンタノン、シク

ロヘキサノン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ

50 トアミド、ヘキサメチルリン酸アミド、N-メチルピロ

リドン、ブチロラクトン、テトラヒドロフラン及びこれらの混合物に溶解する。グリコールエーテル、脂肪族エステル及びケトンが特に好ましい。

【0034】最終的には溶剤の選択は、使用する塗布方法、望ましい膜の厚さ、及び乾燥条件に応じて決まる。このパターン形成用材料の成分で調製した溶液は原則的に5～60重量%、好ましくは50重量%までの固形分を含有する。

【0035】また、パターン形成用材料の必須成分の混合比は、パターン形成時の照射する光の感度、パターン形状等から決められる。

【0036】上記混合比は組み合わせる材料の種類によっても混合比は異なるが、例えば(A)の照射により酸を生成する化合物の含有量は、固形分の総重量に対して一般に0.5～2.5重量%、好ましくは、1～10重量%である。(C)の酸により開裂しうる結合を少なくとも1つ有する化合物の含有量は、固形分の総重量に対して1～60重量%、好ましくは、5～35重量%である。

【0037】(D)の水に不溶であるがアルカリ水溶液には可溶である化合物の含有量は、固形分の総重量に対して、1～90重量%、特に5～90重量%、好ましくは50～90重量%である。また(C)と(D)は、同一の化合物であってもよく、その場合は固形分の総重量に対して、75～99.5重量%、好ましくは80～99重量%である。

【0038】上記化学増幅型レジストの具体例としては、E.Reichmanis et al., ACS Symp.Ser., 412, 25-112(1989)、E.Reichmanis et al., Chem.Mater., 3, 394-407 (1991)、L.Schlegel et al., Microelec.Eng., 13, 33(1991)等があげられる。

【0039】本発明の材料を塗布する好適な基材としては、キャパシター、半導体、多層プリント基板回路又は集積回路を構成もしくは製造するあらゆる材料を使用できる。特に、熱的に酸化したケイ素材料および/又は所望によりドーピングしてあってもよい；アルミニウム被覆したケイ素材料、その他例えば窒化ケイ素、ガリウムヒ素、及びリン化インジウムなど半導体技術で一般的な基材を例示できる。

【0040】さらに、液晶表示装置製造で公知の基材、例えばガラス及び酸化インジウムスズ、さらに金属板、及び金属ホイル（例えばアルミニウム、銅又は亜鉛）、あるいは金属蒸着面、所望によりアルミニウム被覆したSiO<sub>2</sub>材、紙などが好適である。

【0041】これらの基材は、加熱処理、表面研磨、エッチング、又は試薬で処理して、特性の改良例えば親水性の強化などをしてもよい。

【0042】具体例として、レジストと基板間の密着性を改良するために、密着性促進剤を含めてもよく、ケイ素、二酸化ケイ素の場合、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等のシランカップ

リング剤を適用できる。

【0043】層の厚さは、応用分野により異なるが例えば0.1～100μm、特に1～10μmの範囲にある。

【0044】本発明を基材に適用する方法としては、例えば溶液のかたちにして、スプレー流し塗り、ロール塗布、スピンコート、ディップ塗布により基材に塗布することができる。次いで、溶剤を蒸発により除去し、パターン形成用材料を基材上に残す。溶剤の除去は、所望により加熱もしくは/及び減圧により促進することができる。加熱温度は、上記パターン形成用材料及び基材の劣化がおこらないことが重要であり、例えば150℃まで加熱することができる。次いで、その層にパターンを映すように照射する。次いで、その層を現像液で処理し、材料の照射された部分を溶解し、パターンを出現させる。材料によっては、照射された部分が不溶化され、未照射部分を溶解してパターンを出現させることも可能である。また照射後、加熱した後現像してもよい。この加熱により例えば感度をさらに向上させることができる。加熱温度としては、パターンの形状、基材の劣化等がおこらないことが望ましく、例えば200℃以下で行うことができる。

【0045】現像液としては、例えばアルカリ金属及び/またはアルカリ土類金属、特にアンモニウムイオンのケイ酸塩、メタケイ酸塩、水酸化物、リン酸水素塩、アンモニア等を使用する。

【0046】金属イオンを含まない現像剤として例えばUS-A 4,729,941、EP-A 0,062,733等に記載の公知のものを使用することができる。

【0047】また、本発明のパターン形成用材料からなる層の上層または/及び下層に例えば反射防止、コントラスト向上等の目的の膜を適用することも可能であり、例えば、C.F.Cyons et al., SPIE Proc., 1674, 523(1992)、T.Tanaka et al., J.Electrochem.Soc., 137, 3990(1990)、T.Iwayanagi et al., J.Electrochem.Soc., 134, 963(1987)、S.Uchino et al., ACS Symposium Series, 346, 188(1987)等があげられる。

【0048】

【作用】本発明のパターン形成用材料が優れた露光裕度を示すのは、これまで得られた知見より、次の機構によるものと推定される。

【0049】すなわち従来の化学増幅型レジストのように照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含まない場合、照射量の増大によりパターン形成反応の触媒であるプロトン濃度が急激に増大するので、パターン寸法が大きく変化する。しかし、本発明では、照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含むため、照射量の増大に伴ってプロトン濃度が増大する一方、これらを中和する塩基の濃度も増大する。した

がって照射量の変動によるプロトン濃度変化が緩和され、一種の緩衝効果が得られるため、露光裕度が向上するのである。

#### 【0050】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。本発明は、これら実施例の記載により限定されるものではない。

#### 実施例 1

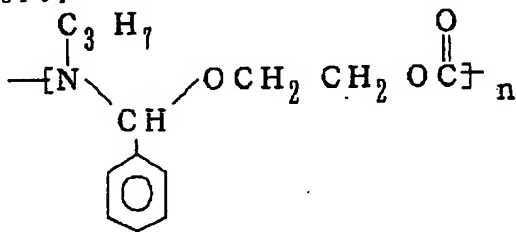
下記組成のパターン形成用材料を調製した。

【0051】ポリ〔(3-メチル-4-ヒドロキシステレン) -CO-(4-ヒドロキシステレン) 〕 (平均分子量MW:16,000) 70重量部、

構造式

【0052】

【化19】



で示されるポリアセタール (平均分子量MW:2,800) 30重量部にこれに照射により酸を発生する化合物である、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-クロロフェニル)ジアゾメタン2重量部を加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400重量部に溶解した。

【0053】上記溶液に1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン (SPと略記) を $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-クロロフェニル)ジアゾメタンに対して1.6mol%添加した。これを細孔径0.2 $\mu$ mのフィルターを用いてろ過し、密着性促進剤 (ヘキサメチルジシラザン) で処理したウェハーに35

00 rpm でスピンコートした。ホットプレート上120℃で1分間加熱後の膜厚は1.0 $\mu$ mであった。

【0054】複写材料を原画の下でKrFエキシマレーザを用いて波長248 nmの紫外光照射を行った。照射後ホットプレート上60℃で1分間加熱後、0.27Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。

【0055】走査電子顕微鏡を使ったレジストのパターンプロファイルの検査の結果を第1表に示す。

#### 10 実施例 2

1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを1.6mol%から6.4mol%に変更し、実施例1と同様の方法で行った。

#### 実施例 3

ポリ(3-メチル-4-ヒドロキシステレン-CO-4-ヒドロキシステレン) のかわりにポリ(3-メチルヒドロキシステレン) を用いて実施例1と同様の方法で行った。

#### 実施例 4

20 実施例1において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピラン0.8mol%に変更し、同様の方法で行った。

#### 比較例 1

実施例1において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを加えずにパターン形成用材料の溶液を調製し、同様の方法で行った。

#### 比較例 2

実施例3において1, 3, 3-トリメチルインドリノ-8'-メトキシベンゾピリロスピランを加えずにパターン形成用材料の溶液を調製し、同様の方法で行った。

30 【0056】実施例1~4および比較例1, 2の結果を第1表に示す。

【0057】

第1表

実施例及び 比較例番号	SPの酸発生剤に対する 添加量 (mol%)	露光量 $\pm 10\%$ の変化に 対するパターン形状変化量
実施例 1	1.6	0.45 $\pm$ 0.01 $\mu$ m
実施例 2	6.4	0.60 $\pm$ 0.01 $\mu$ m
実施例 3	1.6	0.45 $\pm$ 0.02 $\mu$ m
実施例 4	0.8	0.45 $\pm$ 0.02 $\mu$ m
比較例 1	0	0.45 $\pm$ 0.05 $\mu$ m
比較例 2	0	0.45 $\pm$ 0.05 $\mu$ m

以上の実施例1~5及び比較例1, 2から次のことがわかる。比較例1, 2においては露光量が $\pm 10\%$ 変化した場合、パターンの寸法が $110\%$ 以上変化したのに対し、実施例1~10では、パターン寸法変化がいずれも0.01~0.02 $\mu$ mと $5\%$ 以内であり、本発明のパターン形成用材料は、いずれも良好な露光裕度を示すことがわかる。

【0058】

【発明の効果】以上詳細に説明したごとく、本発明のパターン形成用材料の露光裕度を向上させる方法においては活性線照射により酸を生成する化合物と照射により塩基を生成もしくは塩基性の増大する化合物を含んでいることにより、照射量変化に対して緩衝効果が得られるため優れた露光裕度を有するパターン形成用材料が得られる。

50 【0059】さらに本発明は、ポジ形、ネガ形いずれの

パターン形成用材料についても有効であり、光源として紫外光他に可視光、X線、電子線を用いるものに対しても有効であることはいうまでもない。また本発明のパターン形成用材料の上層あるいは下層もしくは上層と下層

に例えば反射防止、コントラストの向上等の目的の膜を適用することも可能であり、広く実用化が可能で工業上の利用価値は極めて大きい。

-----  
フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/039	5 0 1		
H 0 1 L	21/027			
(72) 発明者	クラウス ユルゲン シベラ	(72) 発明者	末 廣 なつみ	
	東京都小金井市緑町 5 - 12-11 アティカ		埼玉県川越市中原町 2 - 10-10 山崎ビル	
	小金井 201		306号	
(72) 発明者	遠 藤 元	(72) 発明者	岡 崎 博	
	埼玉県川越市小仙波町 5 - 7 - 30		埼玉県川越市連雀町 22-1-909	